

Polyketone yarn and a method of manufacturing same

Patent Number: ☐ US5552218 #3
 Publication date: 1996-09-03
 Inventor(s): MAAT HENDRIK T (NL); CLOOS PETER J (NL); VAN DER WERFF HARM (NL); LOMMERTS BERT J (NL)
 Applicant(s):: AKZO NOBEL NV (NL)
 Requested Patent: ☐ EP0647282
 Application Number: US19940360703 19941221
 Priority Number (s): WO1993EP01586 19930621; NL19920001141 19920626
 IPC Classification: D02G3/00
 EC Classification: D01F6/30, D01F6/96
 Equivalents: CA2139123, DE69303608D, DE69303608T, JP7508317T, MX9303829, ☐ WO9400623

Abstract

PCT No. PCT/EP93/01586 Sec. 371 Date Dec. 21, 1994 Sec. 102(e) Date Dec. 21, 1994 PCT Filed Jun. 21, 1993 PCT Pub. No. WO94/00623 PCT Pub. Date Jan. 6, 1994 The invention relates to polyketone yarns of which the maximum tangential modulus at an elongation of more than 0.2% is at least 10 N/tex which display both high strength and, if so desired, a high elongation at break. The quality number, which is measured on a single filament out of a bundle of at least about 30 filaments spun simultaneously through one spinneret and given as $\sigma \cdot \epsilon$, is higher than 85 mN/tex, preferably higher than 100 mN/tex. The quality number of a yarn spun through one spinneret of one or more holes is higher than 110 mN/tex, preferably higher than 120 mN/tex. The yarns are manufactured by extruding a solution of a linear polymer of alternating ethylene and carbon monoxide units in a resorcinol-containing solvent, after which the solvent is removed with the aid of methanol as coagulant.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-508317

第3部門第5区分

(43)公表日 平成7年(1995)9月14日

(51)Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	FI
D 0 1 F 6/78		7199-3B	
6/96		7199-3B	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平6-502034	(71)出願人	アクゾ ノーベル ナムローゼ フェノ ートシャップ
(86)(22)出願日	平成5年(1993)6月21日		オランダ国、6824 ビーエム アンヘム、 フェルベルウェヒ 76
(85)翻訳文提出日	平成6年(1994)12月26日	(72)発明者	マート、ヘンドリック、テル
(86)国際出願番号	PCT/EP93/01586		オランダ国、7461 ゼットジー リーセ ン、ジョースト ファン デン フォンデ ルストラート 16
(87)国際公開番号	WO94/00623	(72)発明者	クロース、ピーター、ジェロエン
(87)国際公開日	平成6年(1994)1月6日		オランダ国、6922 エージー デュイベ ン、ベノニ 11
(31)優先権主張番号	9201141	(74)代理人	弁理士 松井 光夫
(32)優先日	1992年6月26日		
(33)優先権主張国	オランダ(NL)		
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), BR, CA, JP, RU, U A, US		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリケトンヤーン及びそれを製造する方法

(57)【要約】

0.2%より大きい伸度における最大接線モジュラスが
 少なくとも10N/texであり、高い強度(及び所望なら高い
 破断伸度)を有するポリケトンヤーンに関する。1つの
 口金から同時に紡糸された少なくとも約30本のフィラメン
 トの束からの1本のフィラメントにおいて測定され、 σ
 $\cdot \epsilon$ とした定義される品質値が85より大きく、好ましく
 は100より大きい。1以上の穴の口金を通して紡糸された
 ヤーンの品質値は110より大きく、好ましくは120より大
 きい。ヤーンは、エチレン単位と一酸化炭素単位が交互
 に結合した線状ポリマーの、レゾルシン含有溶媒中の溶
 液を押し出し、その後に溶媒を凝固剤としてのメタノール
 の助けで除去することにより作られる。

1. 0.2%より大きい伸度における最大撓曲モジュラスが少くとも10N/texである、エチレン単位と一酸化炭素単位が交互に結合した線状ポリマーの1工程で紡糸されたヤーンにおいて、式 $\sigma \cdot e$ に従うヤーンの品質係が85より大きく、かつヤーンが1つの口金を通して同時に紡糸された少くとも30本のフィラメントを含むことを特徴とするヤーン。
2. 品質係 $\sigma \cdot e$ が100より大きい請求項1のヤーン。
3. 品質係 $\sigma \cdot e$ が120より大きい請求項2のヤーン。
4. 0.2%より大きい伸度における最大撓曲モジュラスが少くとも10N/texである、エチレン単位と一酸化炭素単位が交互に結合した線状ポリマーのヤーンにおいて、式 $\sigma \cdot e$ に従うヤーンの品質係が140より大きいことを特徴とするヤーン。
5. 0.2%より大きい伸度における最大撓曲モジュラスが少くとも10N/texである、エチレン単位と一酸化炭素単位が交互に結合した線状ポリマーのヤーンにおいて、式 $\sigma \cdot e$ に従うヤーンの品質係が120より大きいことを特徴とするヤーン。
6. 式 $\sigma \cdot e$ に従うヤーンの品質係が140より大きい請求項5のヤーン。
7. 式 $\sigma \cdot e$ に従うヤーンの品質係が180より大きい請求項6のヤーン。

$$\frac{1}{T_{min}} = -39.7 \times 10^{-6} \times \ln d e / d t + \frac{1}{529}$$

(4)

- ここで $d e / d t$ は延伸速度(s^{-1})を意味する。
16. 初めの延伸工程における温度が228~235℃である請求項15の方法。

8. エチレン単位と一酸化炭素単位が交互に結合した線状ポリマーのヤーンにおいて、少くとも1.9N/texの引張強度を持つことを特徴とするヤーン。
9. 少くとも2N/texの引張強度を持つ請求項8のヤーン。
10. 少くとも2.5N/texの引張強度を持つ請求項9のヤーン。
11. 6~8%の範囲の破断伸度を持つ請求項8~10のいずれか一つに記載のヤーン。
12. エチレン単位と一酸化炭素単位が交互に結合した線状ポリマーの押出物を作る方法であって、レゾルシンを含有する溶液中に溶解したポリマーを口金プレートを通して押出し、その後、溶媒を凝固剤の助けで除去するところの方法において、凝固剤がメタノールであることを特徴とする方法。
13. 押出しが、少くとも200の紡糸オリフィスを有する口金プレートを通して実施される請求項12の方法。
14. 凝固後に押出物を、メタノール含有洗剤媒体で洗う請求項12又は13の方法。
15. ヤーンが3より大きい固有粘度を有し、下記式(3)及び(4)により定義される T_{min} (°K)と T_{max} (°K)の間の温度で延伸されたヤーン:

$$\frac{1}{T_{max}} = -38.6 \times 10^{-6} \times \ln d e / d t + \frac{1}{545} \quad (3)$$

特 許 願 望 の 範 囲

ポリケトンヤーン及びそれを製造する方法

本発明は、0.2%より大きい伸度における最大撓曲モジュラスが少くとも10N/texである、エチレン単位と一酸化炭素単位が交互に結合した線状ポリマーのヤーン、及び該ヤーンを製造する方法に関する。

このタイプの単一フィラメントヤーンは、国際特許出願 No 90/14453 に開示されている。そこに記載されているポリケトンヤーンの最大モジュラスは、一般的に満足すべきものである。また、満足な強度のヤーンがいくつか記載されている。しかし、そのような満足な強度を有するヤーンの破断伸度は小さく、その結果、ヤーンは工業用途に常に通ずるとは云えない。その出願における十分な破断伸度を持つヤーンは強さが実質的により小さく、従って一般的に、その出願に従うヤーンの総合的質は、夫々の実用的用途において不十分であると判った。

冒頭で述べたタイプのヤーンはまた、ヨーロッパ特許出願公開第 456,365号に開示されている。その公報において、良い総合的質のヤーンが記載されている。しかし、ヤーンは6つのノズルを通して紡糸して得られている。これは、同時に紡糸された6本のフィラメントからヤーンが成ることを意味する。そのような細いヤーンは工業的には適していない。

本明細書において、ヤーンとは、単一フィラメントヤーン及びマルチフィラメントヤーンの両者を意味する。

上記の2つの点で非常に好ましい特性を示すポリケトンヤーンが、今般見い出された。すなわち、良い強度のヤーンが、望ましい比較的高い断裂伸度をも有する。今般見い出された非常に好ましい質のヤーンは、概めて経済的に、すなわち20より多いフィラメントを1つの紡糸口金を通して紡糸することにより作られることができる。数個より多い数の紡糸穴、たとえば20以上の穴を有する口金を通してヤーンを紡糸することにより、ヤーンの物理的特性が、1つ又は数個のみの紡糸穴を通して紡糸して得られたヤーンよりかなり劣り、特に実用的条件での紡糸においてそうであることが良く知られている。

本発明は、冒頭で述べたタイプのヤーンの式 $\sigma \cdot \epsilon$ に従う品質係 (quality number) が85より大きく、かつヤーンが1つの口金を通して同時に紡糸された30本以上のフィラメントを含むことより成る。式 $\sigma \cdot \epsilon$ において、 σ は単一フィラメントで測定されたヤーンの強度 (単位 gf/tex) であり、 ϵ は断裂伸度を示し、これは断裂点における1本のフィラメントの長さと言わない状態で1本のフィラメントの長さの比から1を引いたものである。

最終製品の強度が、紡糸ヤーンを延伸することによって増大されうことは知られている。しかし、そのような方法は、断裂伸度の大きな低下を示す。

本発明に従うヤーンの製造において、ヤーンの延伸によ

り得られる増大された強度は、同時に伸度の低下を伴って達成されるであろうが、従来技術におけるよりは、相対的に程度である。ほとんどいかなる延伸比においても、本発明のヤーンは、従来知られているヤーンよりも大きい品質係を有することが判った。とりわけ、90より大きい、100より大きい品質係を有し、1つの口金から同時に紡糸された少くとも30本のフィラメントから成るヤーンは、幅広い工業用途に高度に適していることが判った。また、110より大きい品質係を有するヤーンが見い出された。好ましくは、本発明のヤーンは、120そして130より大きい、より好ましくは140より大きい品質係を有する。そのような極めて良品質のヤーンは、従来ヤーンが1つのノズルを持つ口金を通して紡糸されたときでさえも、得られなかった。従って、0.2%より大きい伸度において少くとも10N/texの最大撓曲モジュラスを有するヤーンが見い出され、これは任意の紡糸穴たとえば1つの紡糸穴を持つ口金を通して紡糸されることができ、110より大きい、好ましくは120より大きい品質係を有する。好ましい実産態様において、そのようなヤーンは、140より大きい、より好ましくは160、180より大きい、あるいは210より大きい品質係を有する。本発明のヤーンの低い品質はまた、85より大きい品質係における比較的大きい最大撓曲モジュラスから明らかである。すなわち、上記の品質係において、最大撓曲モジュラスは、12N/texより大、20N/texより大、25N/texより大、あるいは30N/tex さえよりも大き

いことができる。

冒頭で述べたタイプのポリマーは、ポリ(エチレンケトン)、ポリ(エチレン-交互-酸化炭素)、又はポリケトンとも呼ばれている。一酸化炭素及びエチレン単位に加えて、このポリマーは少量の他の単位を含むことができる。たとえば、ポリマー及びそれから紡糸されるヤーンの種々の特性に影響するために、プロピレン基をポリマー鎖中に組み込むことができる。また、たとえば耐熱性及び/又は耐酸化性及び/又は他のポリマー及び/又はヤーン特性を高めるために、少量の他物質を混合しうる。本発明に従うヤーンの製造において用いられるポリマーは、15%以下の非エチレン基を含む。好ましくは、ポリマーは、7%未満の非エチレン基を含む。ポリケトンポリマーの調製のために、なにかんずく下記番号のヨーロッパ特許明細書が参照される。

121 965; 222 454; 227 135; 228 733; 229 408; 235 865; 235 866; 239 145; 245 893; 246 674; 246 683; 248 183; 253 416; 254 343; 257 663; 259 914; 262 745; 263 564; 264 159; 272 728; 及び 271 695。

冒頭で述べたタイプのヤーンは、下記のようにして作られる。上記ポリマーを適当な溶媒に溶解し、得た溶液を押し出し、その後で溶媒を凝固剤の助けで除去する。特にレゾルシンが、適した溶媒であると見い出された。そのようなプロセスはまた、ヨーロッパ特許出願公開第 455,305号に記載されており、該特許出願は凝固剤としてアセトンを用いてポリケトンヤーンを作ることを開示している。しかし、複数のフィラメントが同時にポリマー溶液から紡糸される場合、フィラメントの粘着が著しく起るであろう。従って、アセトンの使用は、ヤーン当りの紡糸されうるフィラメントの数の不都合な制限を伴われる。そのような粘着はまた、押し出し速度を低下させる。加えて、その様式で紡糸され、凝固されたヤーンは、延伸が比較的容易でないことが見い出された。これは、達成されるべき紡糸速度に対して不利益であるのみならず、最終的に得られるヤーンの特

性、たとえばモジュラス及び引張強度を同時に不満足にする。

本発明のヤーンは、上記の欠点が生ずることなく、製造されうることが見い出された。本方法に従って、上記ポリケトンポリマーはレゾルシン含有溶媒に溶解され、その後、溶液を押し出し、そして凝固剤としてメタノールを用いて凝固される。メタノールが凝固剤として用いられると、同時に複数のフィラメントを紡糸することによりヤーンを紡糸することは、これらフィラメントの不利益な粘着を全く又は殆んど起さないことが見い出された。これは、実際に要求される数のフィラメントから成るヤーンが、経済的に極めて有利な様式で作られうることの意味する。すなわち、30又は50本のフィラメントからなるヤーンを、1つの紡糸溶媒から同時に紡糸できる。原則的に、不利益なフィラメント粘着が本方法において起ることなしに、任意の所望の数たとえば250、500又はそれ以上のフィラメントが1つの

口金を通して同時に押出されることが出来る。続いて、フィラメントを、自体公知の方法で更に処理できる。本方法は、従来技術に従う押出物を作るために極めて好都合であることも見いだされた。本方法が極めて好都合であるのみならず、それにより得られた繊維が、公知法で紡糸された繊維よりもはるかに良い物理的特性を示す。

凝固剤としてのメタノールの使用は、固形特許出願第9,014,453号から知られていることを述べねばならない。しかし、その文献において、溶媒としてm-クレゾールを用いる紡糸溶液が用いられている。溶媒としてのm-クレゾールの欠点は、その高い毒性及び悪臭であり、またそれは比較的高価な原材料であり、工業的設備での使用のためには劣る選択である。更に、m-クレゾール中のポリマーの溶解度は比較的低く、従って、低ポリマー濃度のみが紡糸溶液において満足に紡糸される。

方法又は得られるヤーンを改善するために、レゾルシンに加えて、溶媒は他の物質を含んでも良い。たとえば溶媒は、多少のプロピレンカーボネート、アセトン、メタノール又は水を含もうる。レゾルシンの不都合な昇華を防ぐために、多少の水がレゾルシンに加えて存在する場合に、好都合な方法が達成される。レゾルシンの融解温度が水の存在によって低下され、これはヤーンの加工性にとって有利である。溶媒は好ましくは1:2~20:1、より好ましくは1:1~9:1、特に2:1~5:1の範囲のレゾルシン:水混合比で用いられる。

ノールの使用により実質的により迅速に進む。その結果、凝固剤（今日まで最も不都合にも長く、従って大きなプラントスペースを占めていた）を実質的に短くしうる。ヤーンの形の紡糸された押出物が、凝固の間に、回転するシャフトを横切って通される場合に、形成するヤーンのフィラメントがシャフト上で並び、より迅速な凝固を与えるであろうことが見いだされた。

最後に残っている溶媒を除去するために、凝固の後かつ延伸の前に、押出物を洗うことが好ましい。洗う媒体として、メタノール自体を用いることが好ましい。メタノールはアセトンよりも迅速に洗うので、洗滌の区を実質的に短くしうる。あるいは、アセトンの凝固の場合におけると同様に、水を洗う媒体として用いる。しかし、メタノールは水よりも少し迅速に洗うので、これが好ましい。また、凝固剤と洗う媒体とが同じであることが好ましい。

追加的処置によって押出物からメタノール凝固剤を除去する必要がないことが見いだされた。なぜなら、この凝固剤の沸点が低いので、後の加工の間に気化によって十分な除去が保証されるからである。ヤーンを作るための1つの非常に適したプロセスに従えば、凝固の後にヤーンは室温で予備延伸される。もし別途の浴中での洗いがあれば、この予備延伸はその洗いの前又は後に実施されうる。そのような予備延伸は、起っていたかもしれない何らかの粘着を事実上完全に除くという利点を有する。高温紡糸の間に起る粘着は、他の周知の凝固剤が用いられる場合には、その

押出されるべきポリマー溶液は、好ましくは1~35重量%のポリマーを含む。10~35重量%のポリマーを含むポリマー溶液が用いられるとき、好ましい方法が得られる。実施上取扱いが容易な得られた溶液は、次に所望の数のオリフィスを有する口金プレートを通して押出される。押出プロセスは、溶液が流動性である温度、好ましくは80~140℃の範囲の温度で行われる。50~125℃、特に80~110℃の範囲の温度でのプロセスが好ましい。

口金プレートは、好ましくは少なくとも30の紡糸オリフィスを持つ。より多くの数のオリフィスを持つ口金プレートを通す押出しが好ましい。本方法に従って、少なくとも200の紡糸オリフィスを持つ口金プレートを通して押出しを行う。その結果、単位時間当たり多量のポリマーを処理できるのみならず、實際に使用されるような多数のフィラメントから成るヤーンを一回で得ることが出来る。

形成された押出物を、メタノール含有凝固液を通して、ヤーンから溶媒を除去する。形成されたフィラメントは、押出された直後に凝固液に運ばれうるが、口金プレートと凝固液との間の小さなエアギャップ（空気間隙）の存在は、このプロセスの実施を相当容易にするであろうことが見いだされた。しかし、そのようなエアギャップの使用が常に必要であるという訳ではなく、なかならずポリマー溶液濃度及び凝固浴濃度に依存する。

形成された押出物からのレゾルシン含有溶媒の抽出は、アセトンのような公知の凝固剤を用いる場合よりも、メタ

ような予備延伸によって除去され得ない。

次に、そして好ましくは凝固浴処理の直後に、得たヤーンは、1以上の工程で、高められた温度で延伸される。予備延伸は、高められた温度での延伸工程の数を減少することを可能にし、ヤーンが高められた温度に長時間曝される必要がないという利点がある。凝固剤としてメタノールを用いて得られたヤーンの質は、ヤーンを高められた温度で延伸することにより更に改善されうるが見いだされた。延伸速度に依存して、最適延伸速度は、最大延伸比を得るように設定されうる。高分子量ポリマー、すなわちより大きい固有粘度を持つポリマーの場合に、最初の延伸工程の延伸速度を、下記の式(1)及び(2)の結果に従って設定すると、好ましい結果が得られる。

連続プロセスにおける延伸速度は、平均延伸速度として定義され、供給速度と排出速度との差を伸長が起っている長さで割ることにより計算される(式(1)参照)。これは、たとえば高温カメラの使用により測定できる。

バッチプロセスにおける最適延伸速度を決めるために与えられる式において、ヤーンはクロスヘッドを用いて延伸され、伸長はクロスヘッドを位置変え(displace)することにより起る。すると延伸速度は初めの延伸速度として定義され、式(2)から計算される。クロスヘッド速度は、クロスヘッドの位置変えの速度である。

$$\text{連続: } \frac{d \varepsilon}{d t} \text{ 平均} = \frac{v_2 - v_1}{L} \quad (1)$$

特表平7-508317 (5)

$$\begin{aligned} \text{バッチ: } \frac{d\epsilon}{dt} \text{ 初通} &= \frac{d \frac{l_1 - l_0}{l_0}}{dt} \\ &= \frac{l}{l_0} \times \frac{d l}{dt} = \frac{v}{l_0} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで v_1 = 供給速度 (m/s)
 v_2 = 引出速度 (m/s)
 l = 伸張が起っているところの長さ (m)
 l_0 = 延伸前の長さ (m)
 l_1 = 延伸後の長さ (m)
 v = クロスヘッド速度 (m/s)
 $d\epsilon/dt$ = 延伸速度 (s^{-1})

第一工程のための最適延伸温度は、下記の式 (3) 及び (4) から計算できる。ここで T_{max} は、温度上限 ($^{\circ}K$) であり、 T_{min} は温度下限 ($^{\circ}K$) であり、 $d\epsilon/dt$ は延伸速度である。

$$\frac{1}{T_{max}} = -38.6 \times 10^{-6} \times \ln d\epsilon/dt + \frac{1}{545} \quad (3)$$

$$\frac{1}{T_{min}} = -39.7 \times 10^{-6} \times \ln d\epsilon/dt + \frac{1}{520} \quad (4)$$

用のために、及び天井膜を強化するために特に高度に適している。本発明のヤーンは一般に、ナイロン、レーヨン、ポリエステル及びアラミドのような工業ヤーンに対する好都合な代替品となる。あるいは、本ヤーンはバルブの形にされる。このポリケトンバルブ (他の物質たとえばカーボンヤーン又はバルブ、ガラス繊維又はバルブ、セルローズ繊維又はバルブなどと混合して又はせずに) は、アスベスト、セメント、摩擦材のための強化材として、及びアスベスト代替品として高度に使用可能である。本ヤーンは更に、所望により他の物質と混合して又はPVC、ビチューメン又は他の物質の被覆層を備えられて、たとえば織物として使うことができる。これらヤーンは、耐衝撃性 (彈道) が重要である分野、たとえば防弾チョッキ及びヘルメットに高度に適している。

以下において、実施例を参照して本発明を更に説明する。実施例において、ポリマーの固有粘度は、式 $(\eta - \eta_0)/(C \times t_0)$ を与え、ポリマーの濃度 C がゼロになるところの極限として定義され、ここで t_0 は25℃で毛细粘度計における溶媒の流下時間であり、 t はポリマー含有溶媒の流下時間である。m-クレゾールが溶媒として用いられた。フィラメント特性は、20℃、65% 相対湿度で少なくとも24時間コンディショニングされたヤーンにおいて測定された。強度、破断伸度、初期モジュラス及び最大モジュラスは、インストロン試験機で単一フィラメント又はマルチフィラメントを破断することにより得られた。単一フィラ

メントの破断のためのゲージ長は10cmであった。10本のフィラメントで測定された結果を平均した。各試料は、10mm/分の一定の引張速度で伸張された。フィラメントカウント(texで表示する)は、開放式噴流法に基づいて測定されるか (ASTM D1577-86, Vol. 25, 1968)、又は顕微鏡で測定された。ASTM D2256-88 (1988年4月発行) に定義された強度、伸度及び初期モジュラスは、荷重-伸長カーブ及び測定されたフィラメントカウントから得られた。最大弾性モジュラスは、0.2%を超える伸長において、応力-歪曲線の傾きの最大角度として定義された。強度及びモジュラスは、mN/tex 及び N/tex の単位で表される。

本方法に従って作られるヤーンが、公知の方法を用いて得られるヤーンと比べて、同じ延伸比及び強度において、より大きい破断伸度を示すことが見い出された。破断伸度は好ましくは、5~10%、より好ましくは6~9%、特に8~8%の範囲にある。

本方法に従って作られたそのようなヤーンは、高い引張強度をもつことが見い出された。たとえば、10の夫々のフィラメントの平均として測定して、1800mN/tex より大きい引張強度をもつフィラメントのヤーンが得られる。引張強度を1900mN/tex より大きく、あるいは2000mN/tex より大きくさえできる。初期モジュラス、すなわち0.2%の伸度において測定されたモジュラスの値はまた、極めて好都合である。本発明のフィラメントヤーンは、単一フィラメントで測定して、15N/tex より大きい、好ましくは20N/tex より大きい、より好ましくは25N/tex より大きい初期モジュラスをもつことが見い出された。

本発明に従って得られるヤーンは、ゴム物品たとえば車タイヤ及びコンベアーベルトを強化するために、織った又は不織の布又はジオテキスタイル (geotextile) での使

用のために、及び天井膜を強化するために特に高度に適している。本発明のヤーンは一般に、ナイロン、レーヨン、ポリエステル及びアラミドのような工業ヤーンに対する好都合な代替品となる。あるいは、本ヤーンはバルブの形にされる。このポリケトンバルブ (他の物質たとえばカーボンヤーン又はバルブ、ガラス繊維又はバルブ、セルローズ繊維又はバルブなどと混合して又はせずに) は、アスベスト、セメント、摩擦材のための強化材として、及びアスベスト代替品として高度に使用可能である。本ヤーンは更に、所望により他の物質と混合して又はPVC、ビチューメン又は他の物質の被覆層を備えられて、たとえば織物として使うことができる。これらヤーンは、耐衝撃性 (彈道) が重要である分野、たとえば防弾チョッキ及びヘルメットに高度に適している。

実施例 1

5.0 dl/g の固有粘度を持つポリケトン系、3:1 の比でレゾルシンと水を含む溶液に、15重量%のポリマーを含む溶液が得られるまで溶解した。この溶液を、直径80mmの紡糸オリフィス250μmを有する口金を通して88℃の温度で131mm/秒の速度で押出した。押出物は狭いエアージェットを通してから、冷メタノールを入れた凝固管に通された。凝固後に、得られたヤーンをメタノール含有液に通し、その後には固ったままを収めた。ヤーンを100℃で乾燥後に、230℃、245℃、256℃及び263℃の順次の加熱範囲の間で4工程で延伸した。初めての工程の延伸速度は0.16 s^{-1} であり、変形は60mmの範囲にわたって起った。合計の延伸比は16.7であった。

得たマルチフィラメントヤーンの引張強度は1.65N/tex

特表平7-508317 (6)

、破断伸度は 5.7% であった。初期モジュラスは、19.2 N/tex、0.2% より大きい伸度における最大モジュラスは 35.6 N/tex であった。マルチフィラメントヤーンのフィラメントは、粘着を示さなかった。品質値は 93.9 であった。

実施例 2

固有粘度 4.5dl/g のポリケトンを、実施例 1 に従う溶媒に 20 重量% で溶解した。得た溶液を、直径 100μm の紡糸オリフィス 30 個を通して約 88℃ の温度で 135mm/秒の速度で押出した。押出しに続いて、実施例 1 記載の手順を行った。加熱領域の温度は夫々、232℃、246℃、253℃及び 263℃であり、第一延伸工程の延伸速度は 0.16s⁻¹であり、変形は 60mm の長さにわたって起った。合計延伸比は、17.1 であった。得たヤーンの引張強度は 2 N/tex、破断伸度は 6.6% であった。初期モジュラスは 23 N/tex、最大モジュラスは 36 N/tex であった。得た生成物のフィラメントは、粘着又は変色を示さなかった。品質値は 132.7 であった。

実施例 3

固有粘度 4.5dl/g のポリケトンを、実施例 2 に従う溶媒に 15 重量% で溶解した。この溶液を、直径 100μm の紡糸オリフィス 30 個を持つ口金を通して約 88℃ で 135mm/秒の速度で押出した。押出物を、狭いエアージャップを介して、冷メタノールを入れた凝固管に通した。凝固後に、得られたヤーンをメタノール含有洗浴に通した。乾燥後にヤ

秒の速度で押出した。押出物を、狭いエアージャップを介して、9℃ のメタノールを入れた凝固管に通した。凝固後に、得たヤーンをメタノール含有洗浴に通し、その後で湿ったまま取り出した。100℃ で乾燥後にヤーンを種々の延伸速度でバッチ式に延伸した。

所定の延伸速度で最大延伸比が得られた温度を求めた。それによると、10%/分の延伸速度では最大延伸比は 204℃ で得られ、100%/分では 224℃、316%/分では 237℃、1000%/分では 248℃ であった。

得たヤーンのフィラメントを、約 25 の延伸比が得られるまで延伸した。結果を下記 A、B 及び C に示す。

実施例 4 A

215℃ の延伸温度で 100%/分の延伸速度において、引張強度 2.84 N/tex、破断伸度 4.79% のヤーンが見い出された。初期モジュラスは 47.8 N/tex、0.2% より大きい伸度における最大モジュラスは 66.7 N/tex であった。マルチフィラメントヤーンのフィラメントは粘着を示さなかった。品質値は 136 であった。100%/分の延伸速度では、フィラメントを 230℃ で 20 より大きい延伸比に延伸できなかった。

実施例 4 B

230℃ の延伸温度で 316%/分の延伸速度において、引張強度 3.0 N/tex、破断伸度 7.14% のヤーンが見い出された。初期モジュラスは 33.8 N/tex、0.2% より大きい伸度における最大モジュラスは 42.8 N/tex であった。マ

ーンを下記に示す延伸比で延伸した。9 より大きい延伸比については、第 1 工程における延伸速度は 0.14s⁻¹ であった。延伸温度は実施例 2 と同じであった。

測定値を下記のおに示す。この場合の E₁ は初期モジュラスを示し、E₂ は最大破断モジュラスを示す。

延伸比 DR	σ (mN/tex)	ε (%)	E ₁ (N/tex)	E ₂ (N/tex)	σ・ε (mN/tex)
4.03	417	0.237	2.5	2.7	98.8
9.52	970	0.098	4.0	12.2	93.1
11.04	1160	0.080	6.3	17.7	92.8
11.98	1270	0.070	7.87	22.4	88.9
12.97	1350	0.074	12.4	22.2	99.9
14.03	1480	0.074	13.9	23.8	109.5
15.01	1560	0.069	16.2	26.7	107.8
16.04	1640	0.067	16.2	29.5	109.9
17.00	1680	0.064	17.4	30.6	107.5
18.03	1620	0.056	19.6	34.2	90.7
19.00	1580	0.054	19.8	34.6	85.3
19.97	1440	0.049	19.9	34.8	70.6

実施例 4

固有粘度 5 dl/g のポリケトンを、実施例 1 に従う溶媒に 15 重量% で溶解した。この溶液を、直径 100μm の紡糸オリフィス 30 個を持つ口金を通して 82℃ の温度で 172mm/

ルチフィラメントヤーンのフィラメントは粘着を示さなかった。品質値は 214 であった。

実施例 4 C

230℃ の延伸温度で 1000%/分の延伸速度において、引張強度 2.14 N/tex、破断伸度 4.98% のヤーンが見い出された。初期モジュラスは 36.3 N/tex、0.2% より大きい伸度における最大モジュラスは 48.7 N/tex であった。マルチフィラメントヤーンのフィラメントは粘着を示さなかった。品質値は 106 であった。

比較例

固有粘度 4.5dl/g のポリケトンを、実施例 1 に従う溶媒に 17.5 重量% で溶解した。押出速度は 273mm/秒であり、凝固剤及び洗い媒体としてアセトンを用いた。ヤーンを、夫々 231℃、242℃及び 255℃の順次の加熱領域の間で 13.4x の延伸比まで 2 工程で延伸した。すなわち、ヤーンは最大可能な程度に延伸された。紡糸されたフィラメント中の残留溶媒濃度の分析は、同じ紡糸条件下でメタノール中での凝固が、アセトン中での凝固に比べて約 8 倍小さい凝固後残留濃度を与えることを示した。

得たマルチフィラメントヤーンの引張強度は、0.7 N/tex、破断伸度は 5.2% であった。初期モジュラスは 10 N/tex、0.2% より大きい伸度における最大モジュラスは 16.5 N/tex であった。ヤーンフィラメントのほどけのない粘着が見られた。延伸は 2 工程でのみ実施できることが見られた。なぜなら、2 度目の加熱のときにヤーンは褐色に

これらテストは、普通より劣る条件下で実施した場合においてさえ、得られるヤーンの特性は、アセトンを用いて得られた特性よりなお著しく優れていることを示している。すべての場合に、メタノールで凝固された纖維は第一延伸工程後に粘着を示さず、これはアセトン使用のときと対照的であることも見いだされた。さらに、レゾルシンを除去するのに要する時間は、凝固剤及び洗剤としてメタノールを用いた場合に比べて実質的に短いことが見いだされた。

[illegible]

● 設 計 圖 紙

EP 9101586
SA 75698

The above have the correct funds numbers missing in the parent documents cited in the above-mentioned instructions above paper. The amounts are in accordance with the Foreign Assets (FIPA) Act on 10/10/94. The Foreign Assets (FIPA) Act is to say later for those documents which are clearly given for the purpose of information.

Patient treatment started in or each quarter	Patient's date	Patient family members(1)	Patient's date
WD-A- 9014453	29-11-90	NL-A- 8901293 AU-A- 6733690 EP-A- 0472630 JP-T- 4505344	17-12-90 18-12-90 04-03-92 17-09-92
EP-A- 0456306	13-11-91	ALP-B- 636485 ALP-A- 7644591 CN-A- 1056545 JP-A- 4228613	23-04-93 14-11-93 27-11-91 18-08-92

This work shall serve the interest : an Official Journal of the Taxation Police Office, No. 11/87

フロントページの続き

(72)発明者 ファン デル ヘルク、ハーム
オランダ国、6717 ケービー エデ、バン
ドシェールストラート 11

(72)発明者 ロメルツ、ベルト、ジャン
オランダ国、6951 エムディー ディーレ
ン、ピーンボームホフ 20